

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AJ

(11)Publication number : 61-247720

(43)Date of publication of application : 05.11.1986

(51)Int.Cl.

C08G 8/28

C08G 8/28

H01L 23/30

(21)Application number : 60-089778

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1985

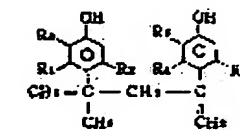
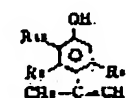
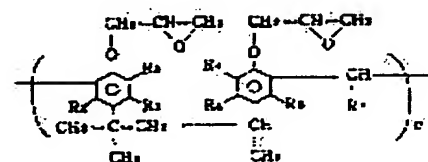
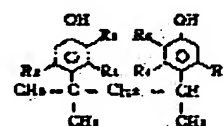
(72)Inventor : TOYOSHIMA YOSHIKI
TAKAHASHI TSUTOMU
SAITO NORIAKI

(54) POLYPHENOL NOVOLAK GLYCIDYL ETHER ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer excellent in flexibility, etc., and suitable for sealing semiconductor integrated circuits, by etherifying a polyphenol obtained by polycondensing a specified bisphenol with an aldehyde with an epihalohydrin into a glycidyl ether.

CONSTITUTION: A bisphenol (A) of formula I (wherein R₁WR₆ are each H or 1W8 C alkyl, an aromatic group or a halogen) is polycondensed with an aldehyde (B) of the formula: R₇CHO (wherein R₇ is H, a 1W4 C alkyl or an aromatic group), e.g., formaldehyde. The obtained polyphenol is etherified with an epihalohydrin to form a polyphenol novolak glycidyl ether of formula II (wherein n is 1.5W25 on the average). Component A can be obtained by heating a p- isopropenylphenol of formula III (wherein R₈WR₁₀ are the same as R₁WR₆) to form a dimer of formula IV and hydrogenating this dimer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-247720

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 8/28

H 01 L 23/30

識別記号

CHN

庁内整理番号

2102-4J

2102-4J

6835-5F

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月5日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 多価フェノールノボラックグリシジルエーテル、その製法及び用途

⑮ 特 願 昭60-89778

⑯ 出 願 昭60(1985)4月25日

⑰ 発 明 者 豊 嶋 芳 樹 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 高 橋 勉 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 斉 藤 憲 明 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

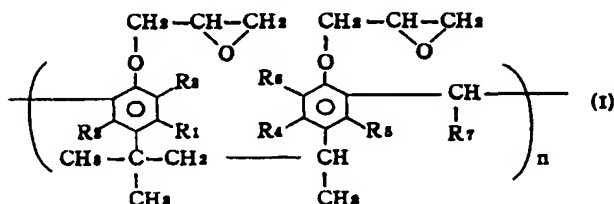
明 細 書

1. 発明の名称

多価フェノールノボラックグリシジルエーテル、その製法及び用途

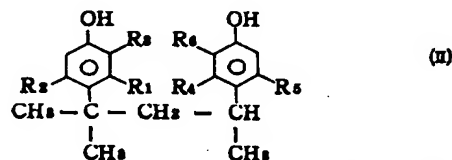
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



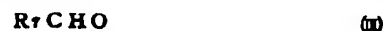
(式中 R₁ ~ R₆ は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、芳香族基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた基であり、R₇ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基及び芳香族基からなる群より選ばれた基であり、n は平均 1.5 以上 2.5 以下の数である。)
 で表わされる多価フェノールノボラックグリシジルエーテル。

(2) 一般式



上記一般式(I)の
 (式中、R₁ ~ R₆ の定義は特許請求の範囲
 第一項のそれと同じである。)

で表わされるビスフェノールを、一般式



(式中、R₇ の定義は上記一般式(I)のそれと同じである。)

で表わされるアルデヒド類と縮重合して多価フェノールとし、ついで、該多価フェノールをエピハロヒドリンでもってグリシジルエーテル化することを特徴とする多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルの製造法。

(8) 上記一般式(I)で表わされる多価フェノールノボラックグリシジルエーテルからなる半導体集積回路封止剤。

8. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はエポキシ樹脂、なかでも半導体素子などの電子部品の封止用の素材として優れた性質を示す多価フェノールノボラックグリシジルエーテルに関する。

従来の技術

近年、大規模集積回路等の電子部品において半導体の素子の高密度化および大形化に伴い、その信頼性の向上に対する要求が増々強くなってきている。この半導体装置のパッケージには、安価にかつ大量生産が可能なることから樹脂封止が用いられている。この封止用熱硬化性樹脂には第一に加水分解性塩素の少ないこと次に半導体素子にかかる応力が小さいことが要求されている。後者の要求に対しては硬化物が低弾性率であることが必要となってくる。低弾性率の硬化物を得るのに、クレゾールノボラックのグリシジルエーテルに可撓性付与剤の添加が考えられているがこれは硬化物のガラス転移温度を低

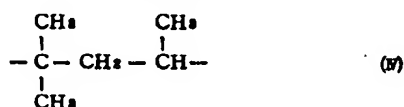
硬化物の熱変形温度は、封止材料用として一般に用いられるクレゾールノボラックのグリシジルエーテルを主剤とする硬化物の熱変形温度よりもさらに約40℃低い。

発明が解決しようとする問題点

一般には、弾性率を下げることにより、ガラス転移温度が下がってしまう。本発明の目的は、可撓性および耐熱性にすぐれ、かつ不純物イオンの発生量の少ない硬化物を提供しうる多価フェノールのグリシジルエーテルを得ることである。

問題を解決するための手段

本発明者らは、前記の要求を満足する新規な多価フェノールのグリシジルエーテルについて鋭意研究の結果、多価フェノールの構造において、各フェノール単位が、式



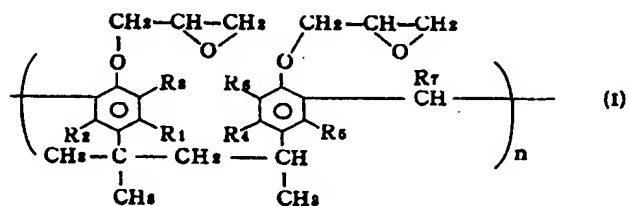
で表わされる特定の基及びメチレン基を介して、

下させ、耐熱性を低下させる。また、分子両末端端官能基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体を添加することも考えられているが、電気的特性の低下や絶縁抵抗を小さくするなどの問題がある。

低弾性率の硬化物を得る方法として種々の多価フェノールのグリシジルエーテルが開発されているが、これらも硬化物のガラス転移温度を低下させ耐熱性を低下させる。また封止材料用としての他の要求特性である加水分解性塩素の含有量の低いことを満足するものは得られていない。例えば特公昭51-41919号には1,2-ポリブタジエンとフェノールとの反応で得られた多価フェノールのグリシジルエーテルは可撓性が良好であると記載されている。しかしガラス転移温度と相関関係にある熱変形温度は該特許の実施例1によれば市販の固形のビスフェノールAのグリシジルエーテルを主剤とする硬化物よりも約80℃低い。この固形のビスフェノールAのグリシジルエーテルを主剤とする

結合している分子構造を有する多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルとすることにより、かかる要求が満足されることを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、一般式



(式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子、炭素数1~8個のアルキル基、芳香族基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた同一もしくは異なる基であり、 R_7 は水素原子、炭素数1~4個のアルキル基及び芳香族基からなる群より選ばれた基であり、 n は平均1.5以上2.5以下の数である。)

で表わされる多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルに関する。

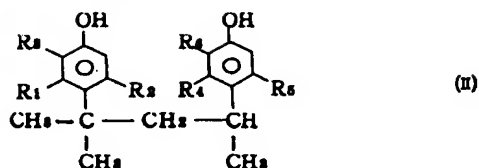
置換基 $R_1 \sim R_6$ を具体的に例示すると、水素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などであり、好ましくは、水素原子、臭素原子である。

置換基 R_7 を具体的に例示すると、水素原子、メチル基、エチル基などであり、好ましくは水素原子である。

数平均繰り返し単位数 n は平均 1.5 以上 25 以下であり、好ましくは 2 以上 15 以下である。 n が 25 を越えると高分子量体が多く生成し、該グリシジルエーテルは高温条件でも高粘度となり、取扱いが困難となる。また、該単位数 n が 2 より小さいと、該グリシジルエーテルは常温で半固形もしくは粘調な液となって取扱いが困難となる。また、数平均分子量は約 5000 ~ 10000 の範囲である。数平均分子量は、蒸気圧浸透圧法により決定され、これより数平均繰り返し単位数が算出される。

本発明の多価フェノールのグリシジルエー

テルは、一般式



(式中、 $R_1 \sim R_6$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、芳香族基、ハロゲン原子からなる群より選ばれた同一もしくは異なる基である。)

で表わされるビスフェノールを、一般式



(式中、 R は水素原子、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基及び芳香族基からなる群より選ばれた基である。)

で表わされるアルデヒド類と縮重合して多価フェノールとし、ついで該多価フェノールをエピハロヒドリンでもってグリシジルエーテル化することにより製造できる。

本発明のビスフェノールは、例えば、米国特

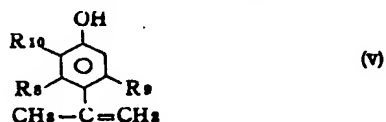
である。)

で表わされる二量体を得る。さらに、この二量体を水添することにより、一般式(IV)で表わされるビスフェノールが得られる。

本発明の多価フェノールノボラックの製造で用いられるアルデヒド類の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどである。

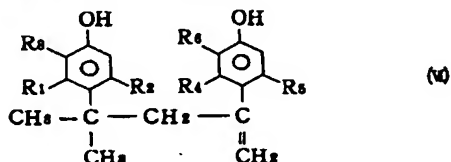
本発明のビスフェノールとアルデヒド類を縮重合し、多価フェノールノボラックとするには、通常用いられるノボラック型フェノール樹脂の製造方法が適用でき、回分式でも特開昭 51-180498 号公報記載のように連続法でもよい。製法の一例を示すと、エンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・テクノロジー(インターサイエンス・パブリッシャーズ)第 10 巻 1 頁のフェノリック・レジンの項に記載されるように、塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸又はパラトルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸又は酢酸亜鉛などの金属塩を触媒

許第 8,294,746 号 明細書に記載の方法で製造できる。すなわち、一般式



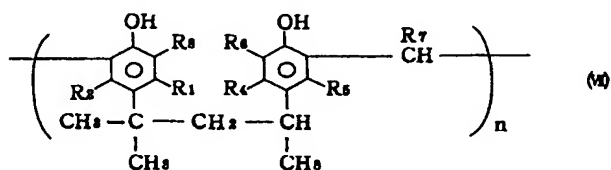
(式中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、芳香族基、ハロゲン原子からなる群より選ばれた同一もしくは異なる基である。)

で表わされるパラ・イソプロベニルフェノール類を加熱により、一般式



(式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、芳香族基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた同一もしくは異なる基

としてフェノール類とアルデヒド類からの縮重合により製造される。また、必要により芳香族系などの溶剤を使用してもよい。このようにして得られる多価フェノールは一般式



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は水素原子、炭素数1~8個のアルキル基、芳香族基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた同一もしくは異なる基であり、 R_7 は水素原子及び炭素数1~4個のアルキル基からなる群より選ばれた基であり、 n は平均1.5以上2.5以下の数である。)で表わされる。

本発明の新規な多価フェノールノボラックは、一般にエポキシ樹脂を主剤とするときの硬化剤としても使用することができる。

このようにして得た多価フェノールノボラック

ル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などがある。無機質充填剤としては、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、ガラス繊維などがある。

硬化促進剤としては、イミダゾール類、三級アミン類、フェノール類などである。又必要に応じてステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、カルナバワックス、モンタンワックスなどの内部離型剤、テトラブロムビスフェノールのグリシジルエーテルなどの難燃性付与剤を配合することができる。

硬化剤、充填剤、硬化促進剤および内部離型剤の配合量はそれぞれの種類によって変化するが、原則として硬化剤は多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルのエポキシ基のモル数と同等な硬化剤の官能基のモル数になるような配合量、充填剤は全配合量の体積に対して充填剤がほぼ最密充填に近くなるような配合量、硬化促進剤は触媒量程度の配合量、内部離型剤は全

量をグリシジルエーテル化するには、一価または多価のフェノールからそのグリシジルエーテルを製造するのに通常用いられる方法が適用できる。例えば、多価フェノール類をエピハロヒドリンに溶解し、この溶液にアルカリ金属水酸化物水溶液を連続的に添加しその間反応混合物から水及びエピハロヒドリンを蒸留し、蒸留した液を分液して水層は除去しエピハロヒドリンは反応系内に戻すという製造法を用いることができる。エピハロヒドリンの具体例としては、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリンなどがあるが、工業的な入手の容易性からエピクロロヒドリンが好ましい。

本発明の多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルはこれに硬化剤、硬化促進剤、無機質充填剤を配合した組成物として各種の用途に用いられる。

硬化剤としては、フェノールノボラック、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、無水フタ

配合量に対して約0.2~2.0重量%がそれぞれ使用される。

本発明の方法により得た多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルは、従来よりあるオルソクレゾールノボラックのグリシジルエーテルまたはフェノールノボラックのグリシジルエーテルよりも低弾性率の硬化物が得られ、かつガラス転移温度の低下を防ぐことができ、また加水分解性塩素の含有量が小さい。

このため本発明の多価フェノールノボラックグリシジルエーテルは、上記の各種の配合剤を配合して特に半導体集積回路の封止剤として好適に使用できる。

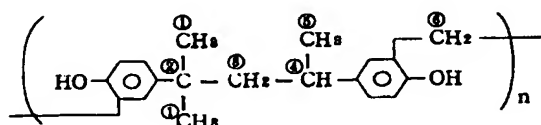
また、本発明のグリシジルエーテルを主成分とし、これとジシアンジアミド、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ジエチルトリアミン、トリエチレントリアミンなどの硬化剤、硬化促進剤を溶剤に溶解させ、ガラスクロス、

ガラス不織布、ポリエステルクロス、ポリエステル不織布、アスベスト紙などの有機、無機繊維基材に含浸後乾燥したプリプレグを積層成形などの方法により、本発明の新規なグリシジルエーテルを積層板用の主剤として使用することができる。

実施例

以下本発明を実施例をもって説明する。

なお本発明でいうエポキシ当量とはグリシジルエーテル基1モル当りのグラム当量で定義される。また加水分解性塩素とはノボラック型置換フェノール樹脂のグリシジルエーテルをジオキサンに溶解し水酸化カリウムのアルコール溶液を加え還流状態で80分間加熱したときに脱離する塩素イオンを硝酸銀溶液で逆滴定により定量し該化合物中の塩素原子の重量百分率で定義したものである。また、軟化点はJIS-K2581(石油アスファルト軟化点試験法(環球法))で測定したものである。数平均分子量は、蒸気圧浸透法で測定した。



① 29.8 ppm, ② 36.7 ppm, ③ 58.0 ppm

④ 86.0 ppm, ⑤ 25.2 ppm, ⑥ 81.1 ppm

芳香環炭素: 約 112 ~ 155 ppm

(2) 多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルの合成

温度計、分離管、滴下ロート、攪拌器を取り付けた1ℓフラスコに(1)で得られた多価フェノール1.0モル(フェノール性水酸基として)をエピクロルヒドリン7.0モルに溶解する。温度80℃、圧力250mmHgに保ち、6時間で48% NaOH水溶液を連続的に添加した。この間エピクロルヒドリンと水とを共沸させて液化し分離管で有機層と水層とに分離し、水層は系外に除去し有機層は系内に循環した。反応終了後1時間保温し未反応のエピクロルヒドリンを蒸発除去し、反応生成物をメチル

実施例 1

(1) 多価フェノールノボラックの合成

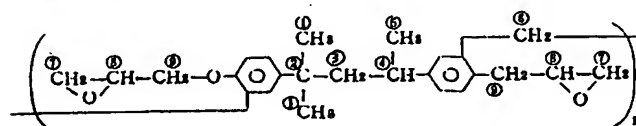
温度計、冷却管、滴下ロート、攪拌器を取り付けた1ℓフラスコに、2-メチル-2,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン(純度95%)0.5モルと触媒としてパラトルエンスルホン酸0.01モルを入れ、約100℃に加熱した。続いて87%ホルマリン水溶液(ホルムアルデヒド0.2モルを含む)を滴下ロートより1時間で連続的に添加した。滴下後5時間保温した後、NaOH水溶液で触媒を中和し、濃縮により未反応物、水分を取り除き、常温で固型の樹脂を得た。この樹脂の軟化点は101℃、数平均分子量は780であった。この樹脂を重水素置換クロロホルムを溶媒として¹³C-NMRを測定した。そのチャートを第1図に示す。

第1図の¹³C-NMRチャートのピークの帰属は次のとおりである。

イソブチルケトンに溶解した。次に副生塩を分別したのちメチルイソブチルケトンで蒸発して除去して室温で固型の樹脂を得た。

この樹脂の軟化点は69℃、数平均分子量1050、エポキシ当量216、加水分解性塩素は0.06wt%であった。また、この樹脂を重水素置換アセトンに溶かし、¹³C-NMRを測定した。そのチャートを第2図に示す。

第2図の¹³C-NMRチャートのピークの帰属は次のとおりである。



① 27.2 ppm, ② 36.7 ppm, ③ 51.9 ppm

④ 85.7 ppm, ⑤ 24.2 ppm, ⑥ 29.2 ppm

⑦ 42.6 ppm, ⑧ 49.0 ppm, ⑨ 68.8 ppm

芳香環炭素: 約 110 ~ 157 ppm

(8) 硬化物の粘弾性測定

(2)で得られた多価フェノールのグリシジル

エーテルを1.0モル(エポキシ基として、具体的には206g)とフェノールノボラック1.0モル(フェノール性水酸基として)と硬化促進剤として全量に対し0.8重量部のトリス(4-ジメチルアミノメチル)フェノール(住友化学工業株式会社製、スキューアー®D)をロール混練し組成物とした。次にこの組成物を加圧・加熱プレスにより1mmのシートに成型した。この成形物を170℃で5時間後硬化して硬化成形物を作った。この成形物の粘弾性測定結果を第8図に示す。ガラス転移温度は199℃であった。

比較例 1

市販のクレゾールノボラックのグリシジルエーテル(住友化学工業株式会社製スキューアー® ESCN-220)を主剤として、実施例1の(8)と同様な処^方法で硬化成形物を作った。この成形物の粘弾性測定結果を第8図に示す。ガラス転移温度は200℃であった。

現した。また、下側の実線1'、点線2'および一点鎖線8'は、 $\tan \delta$ を示す。

-70℃付近での $\tan \delta$ のピークは副分散とよばれ分子のミクロブラウン運動に帰因する。140℃付近および200℃付近の $\tan \delta$ のピークは、主分散とよばれ分子全体の運動に帰因し、 $\tan \delta$ のピーク点での温度をガラス転移温度とする。

発明の効果

現在、半導体封止用には、主として、比較例1に示したようなクレゾールノボラックのグリシジルエーテルが用いられている。これに対しより低弾性率で、より高いガラス転移温度を持つグリシジルエーテルが要求されている。

本発明の多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルは、従来からのクレゾールノボラックのグリシジルエーテルや可撓性のグリシジルエーテルに比べて低弾性率であり、かつ、ガラス転移温度及び加水分解性塩基含有量は同等であり、半導体封止用の組成物の主剤として、

比較例 2

2-メチル-2,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン(純度95%)を原料として、実施例1の(2)の方法で多価フェノールのグリシジルエーテルを得た。この多価フェノールのグリシジルエーテルは常温で液状であり、エポキシ当量は200、加水分解性塩基は0.09wt%であった。

この多価フェノールのグリシジルエーテルを主剤として実施例1の(8)と同様な処^方法で硬化成形物を作った。この成形物の粘弾性測定結果を第8図に示す。ガラス転移温度は186℃であった。

第8図を詳細に説明するならば、横軸は、粘弾性測定時の温度、縦軸の左側は動的弾性率、縦軸の右側は $\tan \delta$ を示す。実線は実施例1、点線は比較例1、一点鎖線は比較例2の硬化成形物についての測定結果である。上側の実線1、点線2および一点鎖線8は、動的弾性率を示し、本文中では単に弾性率と表

優れた特性を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の(1)で得られた多価フェノールノボラックの¹³C-NMRチャートである。

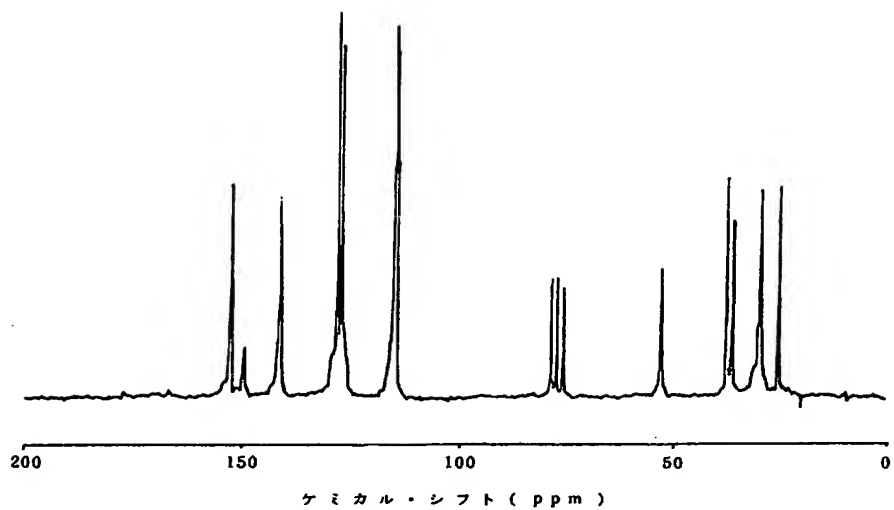
第2図は、実施例1の(2)で得られた多価フェノールノボラックのグリシジルエーテルの¹³C-NMRチャートである。

第8図は、実施例1、比較例1および2の硬化成形物についての粘弾性測定結果(動的弾性率または $\tan \delta$ -温度関係図)である。

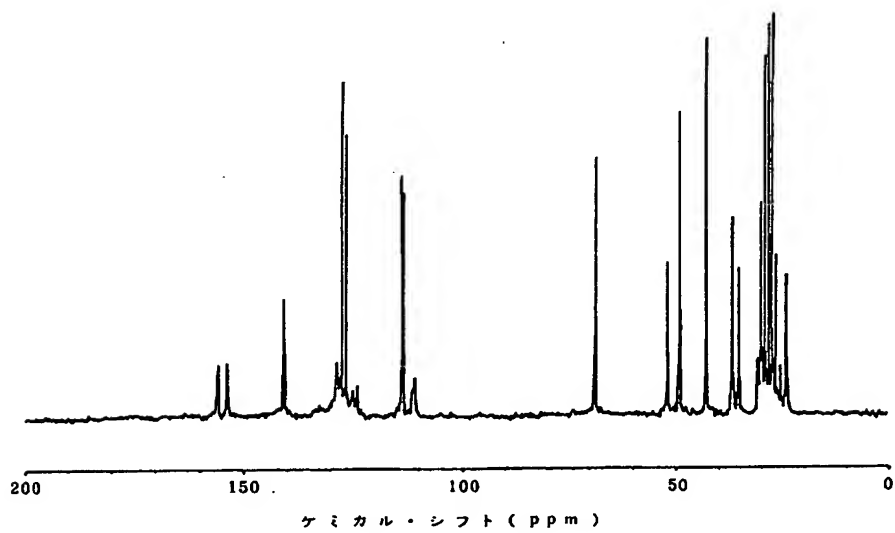
第8図において、1、2、8はそれぞれ実施例1、比較例1、2の硬化成形物の動的弾性率-温度関係を示す。

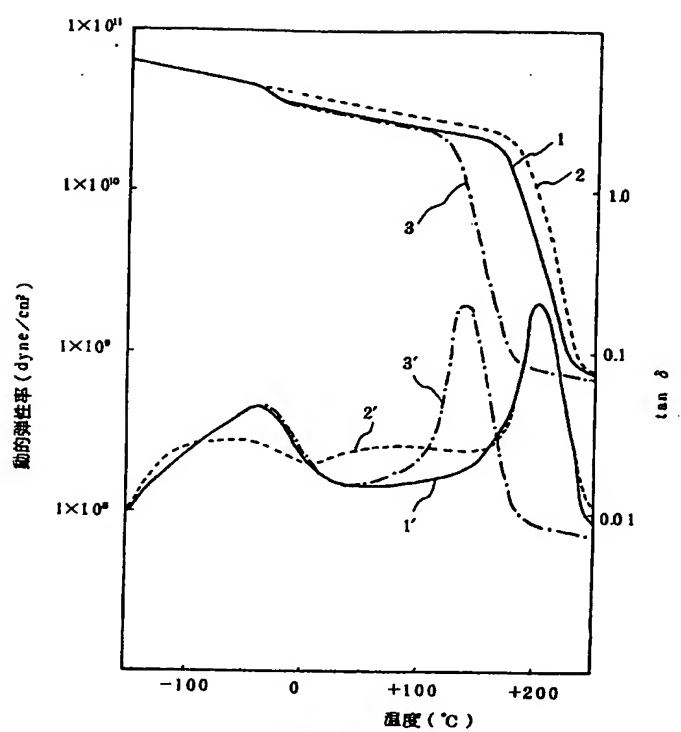
また、1'、2'、8'はそれぞれ実施例1、比較例1、2の硬化成形物の $\tan \delta$ -温度関係を示す。

第 1 図



第 2 図





第3図